

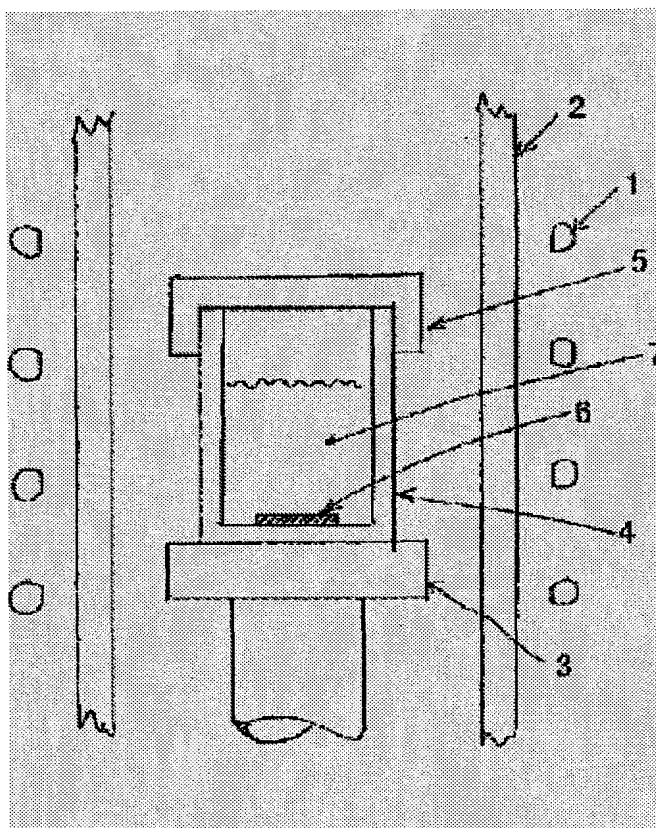
## SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL

**Publication number:** JP2002326897  
**Publication date:** 2002-11-12  
**Inventor:** YAMADA MASUZO  
**Applicant:** NIPPON PILLAR PACKING  
**Classification:**  
- international: **C30B29/36; C30B29/10; (IPC1-7): C30B29/36**  
- european:  
**Application number:** JP20010134822 20010502  
**Priority number(s):** JP20010134822 20010502

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002326897

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a silicon carbide single crystal without through hole such as micro pipe. **SOLUTION:** The silicon carbide single crystal is obtained by growing a silicon carbide single crystal on a silicon carbide seed crystal, wherein a liquid compound containing silicon, a liquid compound containing carbon, and a sodium compound are mixed homogeneously, dried, crushed, and carbonized for preparing a raw material. The raw material thus obtained is fed to the surface of silicon carbide seed crystal which is kept and heated in an inert gas atmosphere. A silicon dioxide in the raw material is softened on the surface of silicon carbide seed crystal, and the flowable liquid silicon dioxide is brought into close contact with the silicon carbide seed crystal. The silicon carbide single crystal is grown on the surface of the silicon carbide seed crystal by reducing the liquid silicon dioxide by carbon.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

特願2004-380168(附通3) No.2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326897

(P2002-326897A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(51) Int.Cl.  
C 3 0 B 29/36

識別記号

F I  
C 3 0 B 29/36

サーチコード(参考)  
A 4 G 0 7 7

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-134822(P2001-134822)

(22) 出願日 平成13年5月2日(2001.5.2)

(71) 出願人 000229737

日本ビラー工業株式会社

大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号

(72) 発明者 山田 益三

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1

日本ビラー工業株式会社三田工場内

(74) 代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

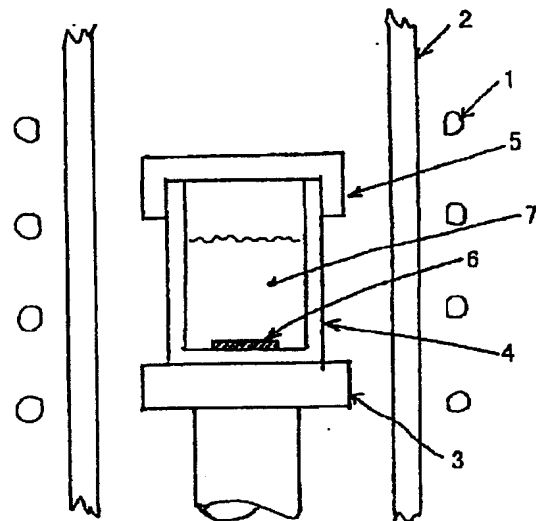
Fターム(参考) 4G077 A4D2 B6D8 C6D1 E4D2 E6D2  
QA01 QA26 QA38

(54) 【発明の名称】 炭化珪素単結晶

(57) 【要約】

【課題】 マイクロパイプ等の貫通孔の無い炭化珪素単結晶を得る。

【解決手段】 炭化珪素種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させてなる炭化珪素単結晶において、珪素含有液状化合物と炭素含有液状化合物とナトリウム化合物とを均一に混合させて乾燥、粉碎、及び炭化処理が施された原料粉を、略大気圧の不活性ガス雰囲気中に加熱状態で保持された炭化珪素種結晶表面に向けて供給し、前記原料粉中の二酸化珪素が炭化珪素種結晶表面において軟化されて流動する液状二酸化珪素を炭化珪素種結晶表面に密着させ、炭化珪素種結晶表面において前記液状二酸化珪素を炭素によって還元することにより、炭化珪素単結晶を炭化珪素種結晶表面に成長させてなる炭化珪素単結晶。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させてなる炭化珪素単結晶であって、二酸化珪素含有化合物と炭素含有化合物とナトリウム化合物とを含有する原料粉を、略大気圧の不活性ガス雰囲気中に加熱状態で保持された炭化珪素種結晶表面に供給し、所定時間保持し、前記原料粉中の二酸化珪素が炭化珪素種結晶表面において軟化されて流動する液状二酸化珪素を炭化珪素種結晶表面に密着させ、炭化珪素種結晶表面において前記液状二酸化珪素を炭素によって還元することにより、炭化珪素単結晶を炭化珪素種結晶表面に成長させてなる炭化珪素単結晶。

【請求項2】 炭化珪素種結晶の表面温度が1700～2300℃に設定されている請求項1に記載の炭化珪素単結晶。

【請求項3】 前記原料粉はこれに含有される二酸化珪素の重量の0.1～2.0重量%のナトリウムが含まれることになるように、ナトリウム化合物の混合量が設定されている請求項1又は2に記載の炭化珪素単結晶。

【請求項4】 二酸化珪素含有化合物が二酸化珪素超微粒子又は珪素アルコキシドである請求項1～3のいずれか1項に記載の炭化珪素単結晶。

【請求項5】 炭素含有化合物が炭素超微粒子又は炭化処理されたフェノール樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載の炭化珪素単結晶。

【請求項6】 ナトリウム化合物がNaOH又はNaCl又は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ である請求項1～3のいずれか1項に記載の炭化珪素単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化珪素単結晶に係り、詳しくは、炭化珪素種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させてなる炭化珪素単結晶に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭化珪素単結晶は、高周波用半導体基板、発光素子用基板、耐環境用デバイス、パワーデバイス等の半導体デバイス用の材料として有用であり、その製造方法としては種々の方法が用いられている。炭化珪素は、常圧での液相が存在せず、シリコン単結晶の引き上げ法のような液相からの結晶化が困難であり、従来は $\text{Si}_2\text{C}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 等の気相からの結晶化である昇華法による製造が一般的であった。

【0003】 昇華法には、珪砂等の固体の二酸化珪素源とコークス等の固体の炭素源とを高温加熱し、発生した蒸気と炭素源との反応により炭化珪素単結晶を製造するアチソン法や、黒鉛増幅内で炭化珪素単結晶を再結晶化するレーリー法、改良レーリー法等がある。アチソン法は、得られる単結晶の大きさが小さい上、半導体デバイス用としては純度が低く、レーリー法や改良レーリー法は、炭化珪素の化学量論的組成のガスが存在しないこと

から、再結晶化の機構は複雑であり、制御が困難であるという問題がある。

【0004】 気相からの結晶成長は、原子や分子が種結晶表面に供給されて結晶が1層毎に成長するため、いずれの方法も単結晶の成長速度が1mm/時間程度と、シリコンの引き上げ法による成長速度の100mm/時間に比べて著しく遅く、収率も悪いという問題点がある。炭化珪素単結晶の主流の製法としては昇華再結晶法が用いられていた（例えば、特許第3087065号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 昇華再結晶法は固体の炭化珪素を原料とする気相法であり、マイクロパイプ等の貫通孔が発生し易い点で難点があった。本発明の目的は、従来では困難とされていた液相からの結晶化を実現させることにより、マイクロパイプ等の貫通孔の発生が解消された炭化珪素単結晶を得る点にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭化珪素単結晶において、珪素含有液状化合物と炭素含有液状化合物とナトリウム化合物とを均一に混合させて乾燥、粉碎、及び炭化処理が施された原料粉を、略大気圧の不活性ガス雰囲気中に加熱状態で保持された炭化珪素種結晶表面に向けて供給し、原料粉中の二酸化珪素が炭化珪素種結晶表面において軟化されて流動する液状二酸化珪素を炭化珪素種結晶表面に密着させ、炭化珪素種結晶表面において液状二酸化珪素を炭素によって還元することにより、炭化珪素単結晶を炭化珪素種結晶表面に成長させてなることを特徴とする炭化珪素種結晶である。

【0007】 本発明においては、二酸化珪素と炭素が超微粒子として互いに均一に混合されて、しかも適量のナトリウムが含まれるため、この原料が種結晶表面において加熱されると原料粉中の二酸化珪素が先ず液状化して種結晶表面に液状膜を形成し、その後、その液状膜中で二酸化珪素と炭素とが反応して炭化珪素に変換されるので、マイクロパイプ等の貫通孔の無い単結晶が育成できるようになる。ナトリウムを含まない原料では、軟化流動して液状膜ができる以前に原料粉中で炭化珪素の合成が進むため、種結晶表面にエピタキシャルに成長し難く、粉体を焼結した層が種結晶表面に付着する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に使用される珪素含有化合物としては、二酸化珪素超微粒子又は珪素アルコキシドが望ましい。二酸化珪素超微粒子の種類、粒子形状等の構成は特に限定されず、例えば種類としてはフュームドシリカ等が挙げられる。珪素アルコキシドとしては、例えば $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、又はこれらの重縮合物が挙げられる。粒径は、1μm以下、望ましくは100nm以下が良い。

【0009】 本発明に使用される炭素含有化合物として

は、炭素超微粒子又は熱分解により炭素に変換できる、例えばフェノール樹脂が望ましい。炭素超微粒子の種類、粒子形状等の構成は特に限定されず、例えば種類としてはチャンネルブラックやファーンズブラック等のカーボンブラックが挙げられる。粒径は1 $\mu$ m以下、好ましくは100nm以下がよい。

【0010】本発明に使用されるナトリウム化合物としては、常温で水等の溶媒に溶解・混合し易いNaOH、NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等が望ましい。炭化珪素種結晶の表面温度は1700～2300℃に設定されているのが望ましい。

【0011】珪素含有化合物と炭素含有化合物とナトリウム化合物との混合液は、これに含有される二酸化珪素の重量の0.1～2.0重量%のナトリウムが含まれる



しかし(1)は固体間の接触点で起こる反応であり反応速度の制御が困難であり、合成されるSiCの粒径分布も広くなり、異常に大きな粒子が生成される事を防ぐことが困難であった。そこで近年では粒径分布の狭い、サイズの揃ったSiC微粒子を合成するために、二酸化珪素と炭素を極力微小な(例えば数nm程度の)粒子と



【0015】炭化珪素セラミックスの焼結は、原料の炭化珪素粉が微粒子であるほど容易であるが、1 $\mu$ m程度以上の炭化珪素粉の焼結には珪素、アルミニウム等の焼結助剤が必要である。炭化珪素単結晶の育成を炭化珪素種結晶と炭化珪素微粒子を焼結する過程と見なすと、粒子径が少なくとも1 $\mu$ mより小さく、望ましくは100nmより小さな炭化珪素の超微粒子を炭化珪素種結晶表面に密着させて必要な温度に加熱しなければならない。

【0016】炭化珪素超微粒子の合成は0014に述べた方法によって可能であるが、そのような微粒子の炭化珪素を炭化珪素種結晶表面に供給して加熱しても炭化珪素種結晶の上に炭化珪素の多結晶体が形成され、炭化珪素種結晶が成長することはなかった。これは炭化珪素微粒子と炭化珪素種結晶表面の相互作用が弱く、炭化珪素微粒子同士の焼結による粒子成長が優先的に進行するためと考えられる。

【0017】上記の問題を解決するためには炭化珪素種結晶表面に密着した状態で炭化珪素微粒子を発生させ、炭化珪素微粒子同士が合体して粒子成長が起こる前に炭化珪素微粒子を炭化珪素種結晶表面に合体させなければならない。これを実現するために、本発明の育成法においては、0011において述べたように複合原料粉に適量のナトリウムを添加する事により、複合原料粉中の二酸化珪素の軟化点温度を低下させ、(3)式で示される炭化珪素の合成反応が進行する以前に、炭化珪素種結晶表面に、複合原料粉中の二酸化珪素による液状膜を形成させ、引き続きその液状膜の中で(3)式の反応に

ことになるように、ナトリウム化合物の混合量を設定するのが望ましい。

【0012】二酸化珪素含有化合物及び炭素含有化合物の供給量の比率は適宜選択できる。二酸化珪素含有化合物、炭素含有化合物のいずれも2種以上のものを混合して使用しても良い。又、二酸化珪素含有化合物、炭素含有化合物は、必要に応じて、本発明の作用を阻害しない範囲で、前処理を施したり他の成分を微量添加しても良い。

【0013】次に、本発明が想起された考察過程を概略説明する。

【0014】従来SiCの合成には下記の2段階反応が主として用いられてきた。

し、極めて均一に混合された原料粉として調整し、この原料粉に熱エネルギーを与える事によって互いに隣接して存在する二酸化珪素超微粒子と炭素超微粒子に下記の直接反応(3)を起こさせてSiC微粒子を合成する事が研究されている。

より炭化珪素の超微粒子を合成すると同時に表面エネルギーの作用により炭化珪素種結晶表面にエピタキシャルに合体させる事を試み、これに成功した。

【0018】炭化珪素種結晶表面に複合原料粉を供給する手段としては、キャリアガスを用いる、自由落下させる、静電気力を利用する等が考えられるが0017に述べたように合成された炭化珪素の超微粒子が表面エネルギーの作用により炭化珪素種結晶表面にエピタキシャルに合体される速度を超えて供給すると超微粒子同士が合体して粒成長が進行し、単結晶化が困難となり多結晶となるので本発明の方法による炭化珪素単結晶の成長速度は炭化珪素種結晶表面に炭化珪素の超微粒子が取り込まれる速度により定まる。

【0019】

【実施例】—実施例1—

本発明の炭化珪素単結晶を得るための製造装置の一例として、図1に示すような製造装置を用いて炭化珪素単結晶の製造を行った。図1の製造装置は、耐熱容器として円筒形で密閉状のカーボン外容器2を、誘導加熱コイル1内に配置したものであり、カーボン外容器2内に配置された試料受台3の上に、単結晶を作るための反応容器4が置かれている。反応容器4内の底には炭化珪素の種結晶6が投入されるとともに、不活性ガスの一例であるアルゴンガスが入れられた状態で蓋5が装着される。

【0020】混合液は、二酸化珪素含有化合物としてメチルシリケート118g(含有二酸化珪素=60g)と、炭素含有化合物としてフェノール94g(含有炭素

=36g)と、NaOH1gとを、適宜の量の水を加えてよく攪拌して混合した後に、脱水、乾燥してから粉碎し、約300℃で炭化処理して原料粉を作成する。この原料粉7を、大気圧のアルゴンガス中で1700～2300℃に加熱された種結晶6上に供給することにより、エピタキシャルに成長した炭化珪素を得ることができた。

【0021】

【発明の効果】本発明の炭化珪素単結晶は、炭化珪素種結晶の表面に液状膜を形成し、その後その液状膜中における二酸化珪素と炭素との反応によって炭化珪素に変換されるので、炭化珪素種結晶表面上にマイクロパイプ等の貫通孔の無い炭化珪素単結晶が成長できるようにな

った。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の炭化珪素単結晶を得るための製造装置の一例を示す概要図。

【符号の説明】

- 1 誘導加熱コイル
- 2 カーボン外囲器
- 3 試料受台
- 4 反応容器
- 5 蓋
- 6 種結晶
- 7 原料粉

【図1】

